

УТВЕРЖДЕНО
на заседании Ученого совета
НАО «КазНУ им. аль-Фараби».
Протокол № 10 от 13.05.2023 г.

Программа вступительного экзамена
для поступающих в докторантуру
на группу образовательных программ
D089 – «Химия»

1. Общие положения.

1. Программа составлена в соответствии с Приказом Министерства образования и науки Республики Казахстан от 31 октября 2018 года № 600 «Об утверждении Типовых правил приема на обучение в организации образования, реализующие образовательные программы высшего и послевузовского образования» (далее – Типовые правила).

2. Вступительный экзамен в докторантуру состоит из написания эссе, сдачи теста на готовность к обучению в докторантуре (далее - ТГО), экзамена по профилю группы образовательных программ и собеседования.

Блок	Баллы
1. Эссе	10
2. Тест на готовность к обучению в докторантуре	30
3. Экзамен по профилю группы образовательной программы	40
4. Собеседование	20
Всего проходной	100/75

3. Продолжительность вступительного экзамена - 4 часа, в течение которых поступающий пишет эссе, проходит тест на готовность к обучению в докторантуре, отвечает на электронный экзаменационный билет. Собеседование проводится на базе вуза до вступительного экзамена.

2. Порядок проведения вступительного экзамена.

1. Поступающие в докторантуру на группу образовательных программ D089 - «Химия» пишут проблемное / тематическое эссе. Объем эссе – не менее 250-300 слов.

2. Электронный экзаменационный билет состоит из 3 вопросов.

Темы для подготовки к экзамену по профилю группы образовательной программы.

Дисциплина «Теории и проблемы физической химии»

Тема 1. Химическая термодинамика.

Первое начало термодинамики. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Прикладные аспекты закона Гесса для реальных химических процессов. Термохимия. Приближенные методы расчета теплоты образования и сгорания неорганических и органических веществ. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Виды теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.

Тема 2. Второе начало термодинамики.

Статистическое обоснование второго закона термодинамики. Энтропия. Второе начало термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Изменение энтропии для разных процессов.

Тема 3. Химическое равновесие.

Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия. Уравнение изотермы и направление химической реакции. Константа равновесия и стандартная энергия Гиббса реакции. Константа равновесия и разные способы выражения состава реакционной смеси.

Тема 4. Влияние температуры и давления на константу равновесия.

Влияние давления на равновесие химической реакции. Принцип смещения равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры. Анализ уравнений изобары и изохоры реакции. Определение констант равновесия химических реакций при любых температурах с использованием абсолютных энтропий.

Тема 5. Основы статистической термодинамики

Основные постулаты статистической термодинамики. Микро- и макросостояние системы. Расчет термодинамической вероятности методом Больцмана. Распределение молекул по энергиям. Статистическая сумма. Сумма по состояниям и ее связь с термодинамическими функциями. Поступательная сумма по состояниям. Вращательная сумма по состояниям. Колебательная сумма по состояниям. Электронные и ядерные суммы по состоянием.

Тема 6. Теория растворов электролитов

Химическое взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Энергия кристаллической решетки. Модель Борна и Капустинского для вычисления энергии кристаллической решетки. Термодинамический цикл Борна-Габеры. Зависимость энергии кристаллической решетки от ионного радиуса, заряда, химической природы составляющих ее ионов

Тема 7. Энергия сольватации

Сольватация (гидратация) ионов. Модель Борна и термодинамический цикл Борна-Габеры для расчета энергии сольватации. Тепловой эффект сольватации. Уравнение Борна-Бьеррума для вычисления энтальпии сольватации. Реальная и химическая энергия сольватации. Модель А.Н. Фрумкина. Зависимость теплоты сольватации (гидратации) ионов от его свойств: ионного радиуса, заряда, химической природы.

Тема 8. Теория сильных электролитов

Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия в работах Льюиса и Рендалла. Динамика развития теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Уравнения Гюнтельберга, Гюггенгейма и Девиса для расчета средне-ионного коэффициента активности. Применение теории Дебая-Хюккеля к растворам слабых электролитов.

Тема 9. Электропроводность растворов электролитов.

Удельная и молярная электропроводность. Концентрационная зависимость электропроводности слабых и сильных электролитов. Законы Кольрауша, Дебая-Онзагера. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффекты Вина и Дебая-Фолькенгагена.

Тема 10. Теоретические и прикладные аспекты теории активных столкновений.

Основные пути активации молекул, обмен энергией при столкновениях. Теория активных столкновений. Бимолекулярные реакции с точки зрения теории активных столкновений. Скорость и константа скорости бимолекулярных реакций. Обоснование предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Мономолекулярные реакции. Теория Линдемана.

Тема 11. Теоретические и прикладные аспекты теории активированного комплекса.

Поверхность потенциальной энергии. Теория переходного состояния. Основные постулаты теории активированного комплекса (ТАК). Основное уравнение ТАК, вывод Эйринга, Эванса и Поляни. Скорость, константа скорости реакции. Статистический и термодинамический аспект теории активированного комплекса.

Тема 12. Кинетический анализ сложных реакций

Особенности кинетики обратимых, параллельных и последовательных реакций. Стационарное и квазистационарное протекание реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.

Тема 13. Адсорбционные равновесия

Уравнения изотермы адсорбции. Уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, Брунауэра - Эммета-Теллера. Адсорбционное уравнение Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Гидрофильно-липофильный баланс молекул ПАВ.

Тема 14. Кинетика электрохимической реакции.

Кинетические особенности протекания электрохимической реакции. Основное уравнение электрохимической кинетики. Диффузионный режим протекания электрохимической реакции. Кинетический режим протекания электрохимической реакции.

Тема 15. Теоретические основы поляризации

Поляризация, виды поляризации, причины поляризации электродов. Концентрационная поляризация, основные уравнения концентрационной (стадии массопереноса) поляризации. Электрохимическая поляризация, уравнения катодной и анодной поляризации. Уравнения Тафеля.

3. Список использованных источников.

Основная:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа.-2003.-527 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2008.-672 с.
3. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа. 1995. Т. 2. - 512 с.
4. Эткинс П., Дж. Де Паула. Физическая химия. Равновесная термодинамика. М.: Мир, 2007. с.494.
5. Ягодковский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: БИНОМ, 2005. -496 с.
6. Байрамов В.М. Основы электрохимии. – М.: Academia, 2005. – 240 с.
7. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа. 1995. Т.1.
8. Буданов В.В., Ломова Т.Н., Рыбкин В.В. Химическая кинетика. – М.:Лань, 2014. – 288 с.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. - 1984. - 519 с.
10. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы. 2011, 101с.

Дополнительная:

1. Основы физической химии. Под редакцией академика РАН проф. Лунина. М.:

Издательство «Экзамен». – 2005. 480 с.

2. Базаров И. Термодинамика. М.: Высшая школа. 1991. 376 с.

3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984. 519 с.

4. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов.- М: Высшая школа.- 1982. - 320 с.

5. Бакеев М. Основы теории гидратации и растворения солей. - Алматы: Наука, 1990. -55 с.

Дисциплина «Современные проблемы органической химии»

Тема. Современное состояние теории органического строения

Подтемы. Классификация реакций и реагентов. Основность, нуклеофильность, электрофильность, кислотность. Теория ЖМКО.

Тема. Факторы, определяющие реакционную способность молекул

Подтемы. Электрические свойства молекул и межмолекулярные силы. Теория смещения электронных пар. Электронные эффекты в молекулах органических соединений. Индуктивный и мезомерный эффекты в статических и динамических системах. Кинетический контроль органической реакции.

Тема. Механизм реакции радикального замещения

Подтемы. Алкильные радикалы, строение и основные способы генерирования. Обнаружение и установление строения свободных радикалов.

Тема. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.

Подтемы. Карбониевые и карбениевые ионы. Факторы влияющие на стабильность карбокатионов, объяснение стабилизирующего эффекта заместителей. Механизмы SN1 и SN2. Экспериментальные доказательства. Факторы, влияющие на механизмы нуклеофильного замещения. Ионные пары в процессах мономолекулярного нуклеофильного замещения. Стереохимия. Пограничная область. Теория одноэлектронного сдвига. Другие SN-механизмы.

Тема. Реакции элиминирования

Подтемы. Реакции элиминирования: E1, E1cB, E2. Стереохимия E2-элиминирования. Пространственная ориентация двойной связи в продуктах элиминирования. Конкуренция замещения и элиминирования.

Тема. Электрофильное замещение у насыщенного атома углерода.

Подтемы. Механизм электрофильного замещения. Бимолекулярные и мономолекулярные реакции, стереохимия. Нуклеофильное содействие. Реакции СН-кислот.

Тема. Типы механизма электрофильного ароматического замещения

Подтемы. Раннее и позднее переходное состояние. Стадия отщепления протона. Изомерные σ -комплексы. Классификация заместителей. Ориентация как отражение свойств σ -комплекса.

Тема. Нуклеофильное ароматическое замещение.

Подтемы. Нуклеофильное ароматическое замещение. Анионные σ -комплексы в реакциях S_NAr. Стабилизирующие группы и нуклеофилы. Spirocyclic σ -комплексы. Bipolar σ -комплексы. Окисление σ -комплексов. Взаимодействие σ -комплексов с электрофилами. Реакция Бартоли. Кине- и теле-замещение. Викариозное нуклеофильное замещение. Перегруппировки типа Димрота.

Тема. Перициклические реакции.

Подтемы. Общая характеристика перициклических реакций. Теория перициклических реакций. Теория электроциклических реакций. Шестиэлектронные реакции циклоприсоединения.

Тема. Внутримолекулярные перегруппировки.

Подтемы. Классификация внутримолекулярных перегруппировок. Циклическое переходное состояние. Теория сигматропных перегруппировок. Другие [1,j]-сигматропные сдвиги.

Нуклеофильные перегруппировки к электронодефицитному атому углерода. Перегруппировка Вагнера-Меервейна и родственные процессы. Скорость миграции различных групп.

Электрофильные перегруппировки. Механизм электрофильных перегруппировок. Одноэлектронный сдвиг в электрофильных перегруппировках. Термические радикальные перегруппировки. Фотохимические перегруппировки.

Тема. Новые представления о механизме таутомерных превращений.

Подтемы. Кето-енольная таутомерия. Имин-енаминная таутомерия. Таутомерия в диазолах

3. Список использованных источников.

Основная:

1. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. /Учебник для высшей школы/. Бинوم, 2012
2. Реутов О.А., Курц А. Л., Бутин К.П. Органическая химия. Бинوم, 2012
3. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. / 4 т. Серия: Лучший зарубежный учебник/. 2020
4. Травень В.Ф. Органическая химия./ 3 т. : учеб. пособие для вузов/. 2013. -

Дополнительная:

1. Бутин К.П. Органическая химия. Часть 1,2,3 /Классический университетский учебник/. Бинум, 2012
2. Травень В.Ф. Задачи по органической химии. / Учебник для высшей школы/ Бинум, 2016

Дисциплина «Неорганическая химия»

Тема «Метод валентных связей»

Подтема «Применение метода валентных связей для объяснения образования конкретной молекулы и молекулярного иона»

Тема «Метод молекулярных орбиталей»

Подтема «Применение метода молекулярных орбиталей для объяснения образования конкретной молекулы и молекулярного иона»

Подтема «Построение диаграмм молекулярных орбиталей»

Тема «Строение атома. Периодический закон»

Подтема «Модель строения атома Нильса Бора»

Тема «Комплексные соединения»

Подтема «Образование комплексных соединений с точки зрения теории кристаллического поля»

Подтема «Образование комплексных соединений с точки зрения метода валентных связей»

Подтема «Образование низкоспиновых и высокоспиновых комплексов»

Подтема «Координационные формулы комплексных соединений»

Тема «Химическая связь и строение молекул»

Подтема «Ковалентная связь»

Подтема «Ионная связь»

Подтема «Водородная связь»

Подтема «Металлическая связь»

Подтема «Правила Гиллеспи. Предсказание геометрического строения молекул»

Тема «Строение твердого тела и жидкости»

Подтема «Межмолекулярное взаимодействие»

Подтема «Кристаллическое строение вещества»

Подтема «Аморфное состояние вещества»

Подтема «Жидкости»
Подтема «Кристаллогидраты»
Тема «Общие свойства металлов»
Подтема «Физические и химические свойства металлов»
Подтема «Электронное строение металлов»
Подтема «Кристаллическое строение металлов»
Подтема «Получение металлов высокой чистоты»
Тема «Неорганический синтез»
Подтема «Газофазный синтез неорганических веществ»
Подтема «Твердофазный синтез неорганических веществ»
Тема «Химия элементов V группы Периодической системы»
Подтема «Свойства азота и его соединений»
Подтема «Свойства фосфора и его соединений»
Подтема «Свойства сурьмы и его соединений»
Подтема «Свойства висмута и его соединений»
Тема «Химия элементов VI группы Периодической системы»
Подтема «Свойства серы и его соединений»
Подтема «Свойства селена и его соединений»
Подтема «Свойства хрома и его соединений»
Тема «Химия элементов VII группы Периодической системы»
Подтема «Свойства марганца и его соединений»
Подтема «Свойства рения и его соединений»

3. Список использованных источников.

Основная:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник. Санкт-Петербург, «Лань», 2018. - 744 с.

Дисциплина «Аналитическая химия»

Тема 1. Гомогенные равновесия в реальных растворах. Константы равновесия. Термодинамический вывод константы равновесия. Кинетический вывод константы равновесия.

Тема 2. Гетерогенные равновесия в реальных растворах. Константы равновесия. Термодинамический вывод константы равновесия. Кинетический вывод константы равновесия.

Тема 3. Распределительные диаграммы различных форм одно- и многоосновных слабых кислот. Графики зависимости мольных содержаний различных форм кислоты от рН раствора. Построение и анализ диаграмм распределения ($\alpha - \text{pH}$).

Тема 4. Равновесия в процессах комплексообразования. Исследование многоступенчатого комплексообразования методом Бьерума. Функция комплексообразования (Функция Бьерума). Кривая комплексообразования.

Тема 5. Построение кривой многоступенчатого комплексообразования ($\beta - \text{pL}$) для комплексов различного состава. Анализ кривых комплексообразования.

Тема 6. Графическая зависимость степени комплексообразования катионов от концентрации лиганда ($\alpha - \text{pL}$). Диаграммы распределения. Построение диаграмм распределения различных комплексов и их анализ.

Тема 7. Равновесия окислительно-восстановительных процессов в аналитической химии. Диаграммы распределения. Зависимости мольных содержаний различных форм редокс-пар системы от потенциала раствора.

Тема 8. Равновесия в системе «твердая фаза-насыщенный раствор». Влияние реакции многоступенчатого комплексообразования с одноименным ионом осадка на его растворимость. Вывод зависимости « $S_{ос.} - pAn$ » (на примере галогенида серебра).

Тема 9. Гетерогенное равновесие. Закономерности перевода одних малорастворимых электролитов в другие. Примеры использования их в химическом анализе.

Тема 10. Анализ реальных объектов сложного состава на содержание различных компонентов: смеси металлов, неметаллов, солей, кислот и т.д. Выбор схемы анализа, методов разделения и количественного определения компонентов смеси при их совместном присутствии в заданном объекте.

Тема 11. Кислотно-основное равновесие. *Решение задач* на определение pH сильно разбавленных растворов: а) сильных кислот, оснований; б) слабых кислот, оснований.

Тема 12. Кислотно-основное равновесие. *Решение задач* на определение pH разбавленных растворов: а) смесей сильных и слабых кислот; б) смесей сильных и слабых оснований.

Тема 13. Ионные равновесия в разбавленных растворах солей: *решение задач* на определение pH разбавленных растворов солей разного состава (средних, кислых, амфотерных).

Тема 14. Ионные равновесия в растворах буферных смесей: *решение задач* на определение кислотности и буферной емкости растворов, образованных слабыми кислотами средней силы ($h_{дисс.} > 5\%$).

Тема 15. Ионные равновесия в реакциях осаждения. *Решение задач* на расчет растворимости осадка с учетом влияния различных побочных процессов: а) гидролиза и протонизации; б) многоступенчатого комплексообразования и протонизации.

3. Список использованных источников.

Основная:

1. Матакова Р.Н., Наурызбаев М.К. Теоретические основы аналитической химии. Алматы: ҚазҰУ, 2006. – 120 с.
2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии в 2 кн. М.: Высшая школа, 2004. –361с.
3. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: ВШ, 2002. – 412с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001.-267 с.
5. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2018. – 462с.
6. Васильев В.П. и др. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2004. – 416с.

Дополнительная:

1. Васильев В.П. и др. Аналитическая химия. Сборник вопросов и задач. М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы./Подред.Р.Кельнер, Ж.-М. Мерме, М.Отто. Пер.с англ. В 2-х томах. Мир, 2004.-
3. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубежный учебник. В 2 томах. М.: Бином, 2009. –504 с.
4. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии М.: ВШ, 1987. - 304с.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии в 2 ч. М.: ВШ, 1982.– 480с.